

PAT-NO: JP358194970A

DOCUMENT- IDENTIFIER: JP 58194970 A

TITLE: SEALANT COMPOSITION FOR PREVENTING TIRE
PUNCTURE AND
PRODUCTION OF THE SAME

PUBN-DATE: November 14, 1983

INVENTOR- INFORMATION:

NAME
KITAMURA, TAKASHI
FUKUURA, YUKIO
TANUMA, ITSUO
SHINOGAYA, TOSHIKAZU
NODA, YUJI

ASSIGNEE- INFORMATION:

NAME COUNTRY
BRIDGESTONE CORP N/A

APPL-NO: JP57075497

APPL-DATE: May 7, 1982

INT-CL (IPC): C09K003/10, B60C021/08, C08K005/04, C08L009/00, C08L019/00

US-CL-CURRENT: 156/97

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the titled resin compsn. which has high tack and exhibits less temperature dependence of visosity and low water absorption, consisting of a rubber component, a tackifier, a (meth)acryloyl group-contg. monomer, a filler and a photopolymerization initiator.

CONSTITUTION: A crosslinkable sealant compsn. for preventing tire puncture consists of 10∼35pts.wt. rubber component such as at least one

member selected from an ethylene/propylene/diene terpolymer, (halogenated) butyl rubber and a conjugated diene/butyl rubber, 90∼65pts.wt. tackifier such as liquid polybutene, not more than 10pts.wt. (per 100pts.wt. of the combined amount of components A and B) (meth)acryloyl group-contg. monomer such as (meth)acrylic acid, 5∼ 30pts.wt. filler such as silica, glass or short fiber, and not more than 10pts.wt. photopolymerization initiator such as benzoin or diacetyl.

COPYRIGHT: (C)1983, JPO&Japio

⑯ 日本国特許庁 (JP)
 ⑯ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
 昭58-194970

⑩ Int. Cl.³
 C 09 K 3/10
 B 60 C 21/08
 C 08 K 5/04
 C 08 L 9/00
 19/00

識別記号
 7419-4H
 6631-3D
 7342-4J
 6681-4J
 6681-4J

⑪ 公開 昭和58年(1983)11月14日
 発明の数 2
 審査請求 未請求
 (全 6 頁)

⑩ タイヤパンク防止用シーラント組成物および
 その製造法

⑩ 特願 昭57-75497
 ⑩ 出願 昭57(1982)5月7日

⑩ 発明者 北村隆
 東村山市恩多町2-29-1
 ⑩ 発明者 福浦幸男
 川越市中原町219-1
 ⑩ 発明者 田沼逸夫

狭山市柏原3405-181

⑩ 発明者 篠ヶ谷利和
 小平市小川東町2620-3

⑩ 発明者 野田雄二
 国分寺市南町3-11-16
 ⑩ 出願人 ブリヂストンタイヤ株式会社
 東京都中央区京橋1丁目10番1号
 ⑩ 代理人 弁理士 伊東彰

明細書

1. 発明の名称

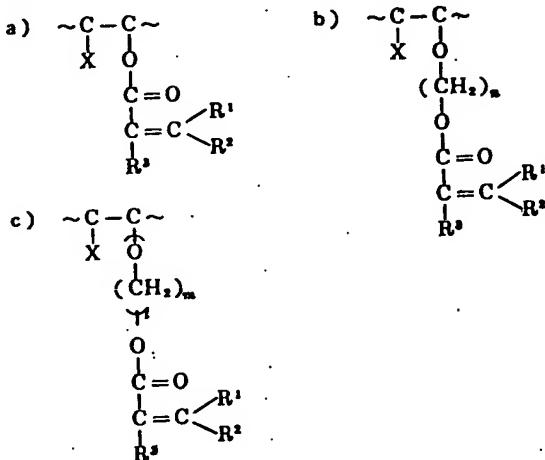
タイヤパンク防止用シーラント組成物および
 その製造法

2. 特許請求の範囲

(1) (A) エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合
 体ゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムお
 よび共役ジエンブチルゴムから選ばれた少なく
 とも1種のゴムと(B) アクリロイルまたはメタク
 リロイル基含有重合性不飽和化合物等をアルキ
 ルハイポハライトの存在下で反応させて下記一
 般式

許請求の範囲第(1)項記載の組成物

(3) (A) エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合
 体ゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムお
 よび共役ジエンブチルゴムから選ばれた少なく
 とも1種のゴムと(B) アクリロイルまたはメタク
 リロイル基含有重合性不飽和化合物等をアルキ
 ルハイポハライトの存在下で反応させて下記一
 般式



からなることを特徴とする架橋反応型タイヤバ
 ンク防止用シーラント組成物
 (2) (A) 成分10~35重量部に対し、(B) 成分90~
 65重量部、(A) 成分と(B) 成分合計量100重量
 部当り(B) 成分10重量部以下、(B) 成分5~30
 重量部、および(B) 成分10重量部以下である特

(式中Xはハロゲン原子を示し、R¹, R², R³はそれぞれ水素原子または炭素数1～10の炭化水素残基を示し、nは2～5の整数、mは1～4の整数、lは1～30の整数を示す)にて示されるいずれか1つのα, β-不飽和カルボキシレート基を有するポリマーとし、該ポリマーに(1)粘着性付与剤、(2)充填剤および(3)光重合開始剤を混練することを特徴とする架橋反応型タイヤパンク防止用シーラント組成物の製造法

3.発明の詳細な説明

本発明はタイヤが走行中に釘などの路上の異物を踏んでタイヤトレッド部を貫通しても充填空気の漏洩を防止する架橋反応型タイヤパンク防止用シーラント組成物およびその製造法に関する。

走行中にタイヤトレッド部に異物が貫通しても異物のまわりを粘着性ゴム層がとりまいて充填空気の漏洩を防ぎ、さらに走行時のタイヤ回転に基づく遠心力によりトレッドから異物が抜け出たとしてもこの貫通孔に粘着性ゴムが流れ

込んで孔を塞いでしまいタイヤの気密を保持するという考えに基づき、従来タイヤ内周面トレッド相当位置へ粘着性をもつ薄いゴム層をパンク防止用シーラントとして一体に具えたタイヤが製造されてきたが、充分に期待される性能は得られていなかった。その理由として異物を粘着捕捉する性能に重点をおけば走行時のタイヤ内部発熱、昇温によるシーラントの低粘度化とタイヤの回転による遠心力の作用により、シーラントがトレッド中央付近に流動集積し偏在化するため、タイヤのバランスを欠き、安全性を損うことになるからである。逆に流動性を減少させるためにシーラントを硬くすると異物への粘着性能が低下するという傾向が見られる。またリム組みされず屋外に放置された場合、雨などの水分をシーラントが吸収することにより粘着性の低下をきたし、さらに走行中にシーラントがタイヤ内部から剥離するという現象も認められている。

パンク防止用シーラントが実用上、充分な性

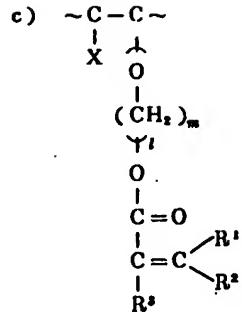
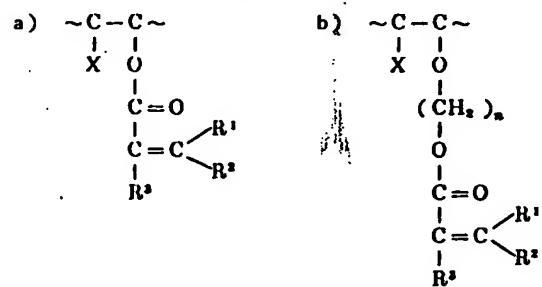
能を維持するためには優れた粘着性を有し、流動現象を示さない上に、高温、低温を通して所期の性能を維持すること、吸水率の低いこと、高温、高圧空気による酸化劣化を受けないこと、タイヤ構成材料を劣化させないこと等種々の要求性能を満さなければならない。かかる性能を発揮するために従来より多くの方法が提案されている。例えば1)過酸化物架橋型のシーラント組成物を溶媒に溶解し熱時スプレーする型のもの、2)成形時にインナーライナーの内側にシーラント層を経て製造される二層構造のもの、また3)一度シーラント層を塗布した後、さらに硬い流動に強い材質の材料をカバーとして塗布した二層構造のもの等が代表的なものであろう。これらのものはいずれも耐流動性についてはかなりすぐれた材料ということができるが、種々の欠点を有している。すなわち1)は製造時に溶媒を使用するので作業環境を著しく悪くするし、また過酸化物を配合した材料はその可使時間が極めて短いという製造工程での制約が

ある。また2)は成形時のシーラント層の貼り付けが困難であり、貼り付けを可能にするにはある程度シール性を低下させたものにする必要などがあるし、加硫時に高温のためシーラント材中の粘着性付与剤等の発泡など製造技術的制約がある。また3)は上記1),2)と比べかなり改良されてはいるが、シーラント塗布工程が2工程以上必要で生産性に問題がある。また2),3)のようにタイヤの内側部分に硬い層がある場合、釘等の異物が抜けた後のシール性は若干低下する傾向がある。

本発明者らは上記した従来技術に付随する欠点を除去し、タイヤパンク防止用シーラントとしての諸性能を満足し、かつ生産性が良く、さらに溶媒等による作業環境の悪化の心配の無いシーラント組成物を開発すべく銳意研究の結果、ついにその目的を達成し本発明に到達した。すなわち本発明によるシーラント組成物は架橋反応型のものであり、

(A)エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体

ゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムおよび共役ジエンブチルゴムから選ばれた少なくとも1種のゴム、(a)粘着性付与剤、(b)アクリロイルまたはメタクリロイル基含有重合性不飽和化合物、(c)充填剤および(d)光重合開始剤からなる組成物であり、さらに(A)エチレンーブロビレンジエン三元共重合体ゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムおよび共役ジエンブチルゴムから選ばれた少なくとも1種のゴムと(d)アクリロイルまたはメタクリロイル基含有重合性不飽和化合物等をアルキルハイポハライドの存在下で反応させて下記一般式



(式中Xはハロゲン原子を示し、R¹、R²、R³はそれぞれ水素原子または炭素数1～10の炭化水素残基を示し、nは2～5の整数、mは1～4の整数、iは1～30の整数を示す)にて示されるいずれか1つのα, β-不飽和カルボキシレート基を有するポリマーとし、該ポリマーに(d)粘着性付与剤、(c)充填剤および(d)光重合開始剤を混練することを特徴とする組成物の製造方法である。

本発明の(A)成分は通常の方法によって製造されるエチレンーブロビレンジエン三元共重合体ゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチル

ゴムおよび共役ジエンブチルゴムの中から1種またはそれ以上混合したものを適宜選択し得る。

(b)成分の粘着性付与剤は液状ポリブテン、液状ポリイソブチレン、液状ポリベンテン、液状ポリイソブチレーシーイソブレン、液状ポリイソブチレンーブタジエン等の液状粘着性付与剤もしくは脂肪族石油樹脂、芳香族石油樹脂、脂環族石油樹脂等の石油系炭化水素樹脂である粘着性付与剤もしくは天然系のものを1種または2種以上用いてもよい。

(c)成分はアクリル酸、メタクリル酸およびこれらの誘導体から1種または2種以上選択される。アクリル酸、メタクリル酸の誘導体としてはエステルおよびアミドが最も一般的である。エステルのアルコール残基を例示すればメチル基、エチル基、ドデシル基、ステアリル基のようなアルキル基のほかに、シクロヘキシル基、テトラヒドロフルフリル基、アミノエチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシエチル基等がある。またアクリル酸、メタクリル酸

とエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールとのエステルも同様に用いられる。一方アミドとしてはジアセトンアクリルアミドを例として挙げることができる。

(d)成分としてはシリカ(ホワイトカーボン)、クレー、マイカ、ガラス短纖維などを用いることができる。

(c)成分としては紫外線照射用としてベンゾイン、ベンゾフェノン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ジベンジル、ベンジルジメチルケタール、アソビスイソブチロニトリル、ジアセチルなどの少なくとも1種が用いられるが、可視光照射用としてもN,N-ジメチルアミノベンズアルデヒド/1,2-ベンズアントラキノン、ミピラーケトン/カンファーキノン、メナレンビスジメチルアニリン/ベンジルなどの組合せ等を挙げることができる。

上記各成分の組成比については(A)成分1.0～

35重量部に対して(B)成分90~65重量部とし、(A)成分と(B)成分合計量100重量部当り、(C)成分10重量部以下、(D)成分5~30重量部、および(E)成分10重量部以下である。本発明において(A)成分が10重量部未満では耐流動性が劣り、また35重量部を超えるとシール性が劣る。15重量部から30重量部がとくに好ましい。また(D)成分は85重量部から70重量部の範囲がとくに好ましい。さらに(D)成分は(A)成分と(B)成分合計量100重量部に対し10重量部から20重量部の範囲で使用することがより好ましい。(E)成分は10重量部を超えると光透過性が不良となるので好ましくない。とくに好ましいのは5重量部以下である。

貯蔵安定性を高めるために組成物に対し5重量部以下の公知の重合禁止剤を添加することができる。重合禁止剤としてはハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、p-ベンズキノンなどが挙げられる。

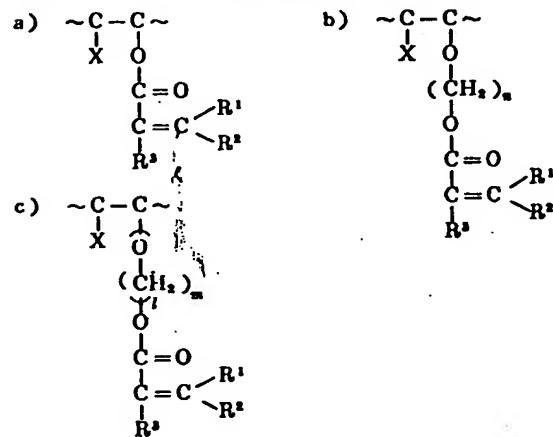
本発明によるシーラント組成物は上記の諸成

(式中Xはハロゲン原子を示し、R¹, R², R³はそれぞれ水素原子または炭素数1~10の炭化水素基を示し、nは2~5の整数、mは1~4の整数、lは1~30の整数を示す)に示されるいずれか1つのα, β-不飽和カルボキシレート基を有するポリマーが生成する。

本発明のシーラント組成物を用い実際にパンク防止層を形成するには、組成物を溶媒に溶かしタイヤ内部に塗布してもよいが、シーラント組成物を加熱し、低粘度化させておいてドクターナイフにて必要な厚さ、例えば1.5~4.0m程度の厚さにコーティングする。この際加熱されたシーラント組成物は粘着性が高いため、タイヤ内面のタイヤをふきとる必要がなく、きれいにコーティングできる。この後光照射することにより架橋反応を行なわせる。主な光源としては高圧水銀ランプ、水銀-キセノンランプ、ハロゲンランプ、ケミカルランプなど紫外~可視域に発光波長を有する光源が挙げられる。

またこのシーラント組成物は一定の形状にブ

分をロールミル、ニーダーラーダー、バンパリーミキサー、押出機等で混練して製造される。しかし(A)成分と(B)成分との反応を充分に行なわせるために予め(A)成分と(C)成分を反応させた後、このポリマーに(B)成分、(D)成分、(E)成分を混練する方法がより好ましい。すなわち(A)成分のゴムに(B)成分のアクリロイルまたはメタクリロイル基含有重合性不飽和化合物を例えば1-ブチルハイポクロライトなどの如きアルキルハイポクロライトの存在下混練することにより



レスまたはT-ダイ、押出機などで成形加工することができ、成形されたシーラントを離型紙上で光照射することにより架橋し、タイヤ内面に貼り付けることも可能である。このような貼り付け方法またはドクターナイフコーティング法でシーラント層をタイヤ内面に形成する場合、従来技術において多く用いられてきたシーラント組成物を溶媒に溶解してスプレーにより塗布する方法に比べ、製造過程において作業環境を悪くすることがないし、光照射するまで硬化反応が起らず極めて可使時間が長い。

また本発明のシーラント組成物は一層構造で充分な性能を示し製造工程も簡単であり、かつ極めて粘着性に優れ、特に光による重合反応により網目構造が形成されるため高温下にあっても流動現象が完全に防止されたものとなっている。

光により架橋されたシーラント組成物は80℃条件下、剪断速度100秒⁻¹において 5×10^3 ボイズから 5×10^4 ボイズにある粘度を示してお

り、極めて粘着性に富んだものであるにも拘らず、架橋構造を有しているため粘度の温度依存性が低く、高温下にあっても流動現象を示さない。また従来の網目構造がないシーラントでは吸水率が高いが、本発明におけるシーラントは架橋されているため充填剤の吸水率が低く抑えられている。

次に実施例を挙げて具体的に説明する。

実施例

(1) 共役ジエンプチル(エクソン社製)200g、ポリブテン300R(出光石油化学社製)600g、シリカ(日本シリカ社製VN-3)96g、ジメタクリル酸1,3-ブチレン(三菱レイヨン社製)16g、ベンゾインエチルエーテル(精工化学社製)6.4g、2,6-ジ-1-ブチル-2-クレゾール(精工化学社製)3.2gをニーダーにてよく混練した。混練配合物の粘度を測定したところ80℃で剪断速度100秒⁻¹において 5.5×10^3 ボイスであった。このシーラントをAとする。

(2)臭素化ブチル(エクソン社製)160g、ボ

$\langle 1710 \text{ cm}^{-1}$ およびエステル基に基づく1160
 cm^{-1} の吸収を示した。

この変性した共役ジエンプチルゴム200g、ポリブテン300R600g、シリカ96g、ベンゾインイソプロピルエーテル6.4g、2,6-ジ-1-ブチル-2-クレゾール3.2gをニーダーにてよく混練した。混練配合物の粘度は100℃において剪断速度100秒⁻¹で 2.8×10^3 ボイス、剪断速度1000秒⁻¹で 8.2×10^3 ボイスであった。このシーラントをCとする。

物性試験

上記3種のシーラントを50℃に加熱したベントチューバーに通してシーラント中の気泡を抜いた後、100℃に加熱しドクターナイフを用いてタイヤ(スチールベルトラジアルタイヤサイズ165-SR-13ブリヂストンタイヤ社製)内面に幅11cm、厚さ3mmでコーティングした。これらのタイヤを高圧水銀ランプを用いてタイヤ内面に光照射をおこない所定の粘度にならまで架橋した。これらシーラントの架橋後の粘度

リブテン300R640g、シリカ96g、トリメチロールプロパントリアクリレート(新中村化学社製)24g、ベンゾインイソプロピルエーテル6.4g、2,6-ジ-1-ブチル-2-クレゾール3.2gをニーダーにてよく混練した。80℃において粘度を測定したところ剪断速度100秒⁻¹で 2.8×10^3 ボイス、剪断速度10秒⁻¹において 1.0×10^4 ボイスであった。このシーラントをBとする。

(3)次に共役ジエンプチルゴム200gを温度50℃のロールミルで蒸練した後にメタクリル酸5.8g(共役ジエンプチルゴム分子量3000当り1分子のメタクリル酸)を滴下し、混合しさらに1-ブチルハイポクロライト7.3g(メタクリル酸に対し等モル)を加え混合し、約10分間混練りし変性共役ジエンプチルゴムを得た。反応後のゴムをトルエンに溶解させた後、メタノール中に注ぎ、析出したポリマーを採取し乾燥させた後さらにトルエンに溶解した。この溶液の赤外吸収スペクトルはカルボニル基に基づ

を100℃にて測定したところAは剪断速度10秒⁻¹にて 1.3×10^5 ボイス、100秒⁻¹にて 2.2×10^4 ボイス、Bは剪断速度10秒⁻¹にて 7.0×10^4 ボイス、100秒⁻¹にて 1.3×10^5 ボイス、またCは剪断速度10秒⁻¹にて 1.0×10^5 ボイス、100秒⁻¹にて 2.0×10^4 ボイスを示した。このようにして準備したパンク防止タイヤについて次の試験を行なった。

(1)高速時におけるシーラントの流動性

上記3種のタイヤをリム組みして内圧を2.7kg/cm²に充填し、試験ドラム上で、225kgの荷重を加え、140km/hの速度で2時間走行させた後、リム解きをし、シーラントの流動を調べた結果、A、B、Cいずれのシーラントも流動することなく走行前の状態を維持していた。

実施例と同様に作製し、光照射のみを行なわないタイヤについて同じ試験を行なったところ、いずれも中央部にシーラントが著しく流動した。

(2)釘打ち込み走行におけるシール性

(1)の試験に使用したものと全く同様に作製した3種のタイヤを再びリム組みし、内圧を1.7

$R_0/64$ とした後タイヤトレッドの中央部とショルダー部のそれぞれにおいて、パターンブロックとパターン溝の部分に、直径 2.4 mm 長さ 51 mm、直径 2.7 mm 長さ 64 mm、直径 3.4 mm 長さ 76 mm の 3 種の鉄製釘をそれぞれ 2 本づつ計 24 本タイヤを貫通するように打ち込んだ。これらタイヤを一定時間放置し、打ち込んだ部分にセッケン水を塗り釘穴からの空気の漏水を調べた結果、これら 3 種のタイヤはいずれも空気の漏れは認められず、シール性は完全であった。これらのタイヤに試験ドラム上で 360 kg の荷重を加え 60 km/h の速度で 1500 km 走行させた。走行後タイヤをドラムからはずししばらく放置した後内圧を測定したところ、初期内圧 1.7 kg/cm² を維持し、またセッケン水にて釘打ち込み部分からの空気の漏れを調べたが漏れは認められなかった。さらに打ち込んだ釘をこれらタイヤから全部抜いても釘穴からの空気の漏れはなく完全にシールしていた。

(3) シーラントの吸水性

シーラント A, B をそれぞれ 30 × 30 × 3 mm の形状に成形し、ステンレスの網上に貼り付け水銀ランプを用いて光架橋させた。これらのサンプルを室温中蒸留水に浸漬させ、その吸水率を 10 日後に測定したところ、シーラント A は 2.5 重量%、B は 1.5 重量% ほとんど吸水していなかった。これに対し架橋しなかったものは A 1.3 重量%、B 3.0 重量% であった。

以上の結果にて明らかのように本発明におけるシーラント組成物は光照射することにより架橋し、タイヤ用シーラントとして満足すべき性能を有するものである。

特許出願人 ブリヂストンタイヤ株式会社

代理人 弁理士 伊東 彰